

Результаты анализа химического состава тетрафторида урана свидетельствует о получении в ходе экспериментов продукта высокой степени чистоты. Незначительное превышение наблюдается лишь по хлору и связано с высоким содержанием HCl в маточниках осаждения, которое обусловлено составом исходного раствора. По данным исследований введение дополнительной стадии промывки пульпы тетрафторида урана позволяет полностью решить эту проблему. Массовая доля урана в ТФУ составила в среднем 70,40%. Массовая доля (в пересчете на уран) $\text{UO}_2\text{F}_2 - 0,035\%$, $\text{UO}_2 - 0,27\%$.

При изучении гранулометрического состава было установлено, что крупность осадка, осаждаемого из солянокислых растворов U^{4+} , зависит от времени в пусковой период работы каскада. В первые часы работы каскада скорость возникновения зародышей тетрафторида урана значительно превышает скорость их роста, что способствует образованию новых центров кристаллизации и приводит к получению мелкокристаллического осадка с диаметром частиц 6,21 мкм. С каждым часом работы каскада все большая масса кристаллизующегося вещества отлагается на поверхности первоначально возникших зародышей тетрафторида урана, и все меньше образуется новых центров кристаллизации. Помимо этого сильное перемешивание, температура и кислотность способствуют растворению мелких и образованию крупных кристаллов тетрафторида урана. Спустя примерно 12 ч с момента начала эксперимента рост кристаллов тетрафторида урана прекращается и далее наблюдается стабильное получение крупнокристаллического хорошо фильтруемого осадка со средним диаметром частиц 17,12 мкм.

ОБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ Sm(II) И Yb(II) В РАСПЛАВЕ NaCl-2CsCl

Соболев А.А., Волкович В.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Обычной и наиболее изученной степенью окисления ионов редкоземельных металлов является +3. Однако, некоторые из РЗМ образуют устойчивые в расплавах хлоридов щелочных металлов ионы, содержащие лантаноид в степени окисления +2. К таким относятся, к примеру, самарий, европий, иттербий, туллий. Потенциалы перезаряда пары $\text{Ln}^{+3}/\text{Ln}^{+2}$ являются, как правило, очень электроотрицательными, что затрудняет их исследование. Спектроскопические свойства ионов Ln(II) в среде расплавленных солей практически не исследованы. В настоящей работе электрохимическими и спектроскопическими методами были исследованы процессы восстановления ионов Sm(III) и

Yb(III) в расплаве на основе эвтектической смеси NaCl-2CsCl при 550-750 °C.

Катодное восстановление ионов самария и иттербия протекает в две стадии: $\text{Ln(III)} \rightarrow \text{Ln(II)} \rightarrow \text{Ln(0)}$. Пример циклических вольтамперограмм, полученных на вольфрамовом рабочем электроде в области перезаряда Sm(III)/Sm(II) , представлен на рис. 1. Анализ полученных данных показал, что реакция является одноэлектронной обратимой и при скорости поляризации ниже 0,1 В/с контролируется диффузией. Дальнейшее смещение потенциала в область катодных значений приводит к появлению связанных между собой катодного и анодного пиков в области -2,3 В, связанных с восстановлением ионов Sm(II) до металла, вероятно с одновременным выделением щелочного металла.

Для спектроскопического исследования возможности образования и накопления в хлоридном расплаве ионов самария низшей степени окисления был выполнен цикл экспериментов в ходе которых проводили потенциостатический электролиз расплавов NaCl-2CsCl+SmCl_3 . В процессе катодного восстановления при потенциале -1,5 В цвет расплава изменялся с бледно-жёлтого на тёмно-красный и в ЭСП появлялась интенсивная полоса поглощения в области 550 нм, рис. 2.

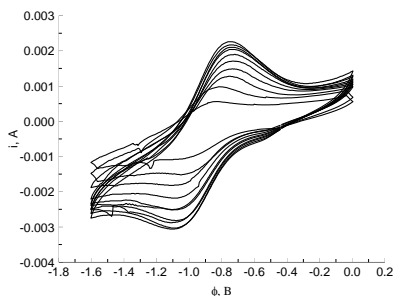


Рис. 1. — Циклические вольтамперограммы, измеренные в расплаве NaCl-2CsCl, содержащем 2,1 мас. % Sm(III) при 550 °C, скорости поляризации варьировали от 10 до 100 мВ/с с шагом 10 мВ/с. Электрод сравнения – Ag/AgCl (1 мол.%)

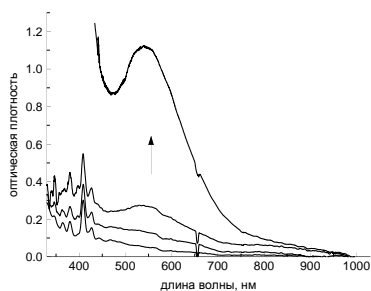


Рис. 2 – Изменение электронного спектра поглощения расплава NaCl-2CsCl, содержащего SmCl_3 в процессе потенциостатического электролиза, -1,5 В отн. Ag/AgCl (1 мол.%), 550 °C, конц. самария 0,8 мас. %. Стрелка показывает изменение спектральной картины. Продолжительность электролиза 30 минут